

# Biologische und physikalische Untersuchung über ein neues Alloy zur Darstellung eines $\gamma_2$ -freien Amalgams

Von G. Schmalz, Tübingen\*, und K. Eurich, Pforzheim\*\*

Es werden physikalische und biologische Eigenschaften sowie das klinische Verhalten eines neuen Legierungspulver-Gemisches nach ISO 1559–1978 zur Darstellung eines  $\gamma_2$ -freien Amalgams untersucht. Die physikalischen Werte übertreffen die Anforderungen der DIN-Vornorm 13904. Das Gefüge des aus dem Untersuchungsallloy dargestellten Amalgams enthält im Vergleich zu anderen  $\gamma_2$ -freien Amalgamen außer der  $\eta'$ -Phase keine weiteren kupferhaltigen Phasen, die das elektrochemische Geschehen innerhalb des Amalgamgefüges negativ beeinflussen könnten.

Im Kaninchen-Implantations-Test reagierte das aus dem Untersuchungsmaterial dargestellte Amalgam ebenso wie ein bereits in früheren Untersuchungen getestetes auf dem Markt befindliches Material.

Bei der klinischen Überprüfung zeigte sich kein Unterschied in der Verarbeitbarkeit zu dem erwähnten Vergleichsmaterial. Über abschließende klinische Resultate wird nach Ablauf einer längeren Tragezeit berichtet werden.

Legierungspulver zur Darstellung von  $\gamma_2$ -freien Silber-Amalgamen besitzen gegenüber konventionellen Legierungspulvern einen erhöhten Kupferanteil in der Legierung (zwischen 12 und 30% [6]). Diese Erhöhung geht u. a. zu Lasten des Zinn- und Silberanteils. In der vorliegenden Untersuchung wurden die physikalischen und biologischen Eigenschaften und das klinische Verhalten des Amalgams eines Legierungspulvers, welches eine Zusammensetzung nach ISO 1559–1978 [10], also keinen erhöhten Kupferanteil in der Legierung aufweist und keine  $\gamma_2$ -Phase besitzt, untersucht.

## Material und Methode

Bei den Untersuchungsmaterial<sup>1)</sup> handelt es sich um eine Legierungspulver-Mischung aus 2 Komponenten: Komponente 1 ist ein feinstspaniges Legierungspulver konventioneller Zusammensetzung nach ISO 1559–1978 [10], desgleichen Komponente 2; jedoch sind hier die Teilchen mit einer dünnen Kupferschicht überzogen, die ihrerseits mit einer dünnen als Anlaufschutz und Aktivierung dienenden Silberschicht versehen ist. Beide Komponenten liegen als Feilung mit einer Teilchengröße von  $\leq 56 \mu\text{m}$  vor, der Gesamt-Silber-Gehalt der Mischung beträgt 70%.

Die beiden zur Untersuchung gelangten Chargen des Testmaterials wurden mit GA-1 und GA-2 kodiert. GA-1 enthält 345 mg Alloy und 420 mg Quecksilber, GA-2 355 mg Alloy und 420 mg Quecksilber in einer Kapsel. Die Trituration erfolgt im „Silamat“ bei einer Mischzeit von 10 s.

## 1. Physikalische Untersuchung

Verarbeitungszeit, Flow, Längenänderung während des Erhärtens und Druckfestigkeit nach 1 und 24 h wurden nach den in der DIN-Vornorm 13904 [5] festgelegten Vorschriften untersucht.

Je ein Stück erhärtetes Testamalgam GA-1 und GA-2 wurde in Kunststoff eingebettet und davon in üblicher Weise metallographische Schliffe angefertigt. Zur exakten Unterscheidung der Amalgam-Phasen wurden die feinstpolierten Schliffe in einer Kontrastierkammer<sup>2)</sup> mit einem dünnen Goldfilm bedampft, wobei die Amalgamphasen charakteristische Gelb- bzw. Braun-Tönungen annahmen [2].

## 2. Biologische Untersuchung

Zylindrische Proben des Testmaterials wurden nach der von Lawrence et al. [11] beschriebenen und in die US-Pharmakopöe [22] aufgenommene Methode in die Rückenmuskulatur von Kaninchen implantiert. Die Liegezeit der Proben bei 37°C und 100% rel. Luftfeuchtigkeit vor Implantation betrug 3 min, 60 min, 1 Tag und 7 Tage. Die Implantate verblieben 7 Tage im Gewebe.

Die makroskopische Auswertung umfaßte 10 Proben, je 5 von einem Versuchstier. Davon wurden 4

\* Abteilung für Zahnerhaltung des Zentrums für Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde der Universität Tübingen, Osianderstr. 2–8, 7400 Tübingen 1

\*\* Pforzheim, Schwenninger Str. 13

<sup>1)</sup> Hersteller: Fa. Dr. Th. Wieland

<sup>2)</sup> Fa. Leitz, Wetzlar



zufällig ausgewählt und wie üblich histologisch aufgearbeitet. Jeweils 10 ca. 6  $\mu\text{m}$  dicke Schnitte wurden mit HE gefärbt und ausgewertet. Die Gewebereaktion wurde in 3 Intensitäten eingeteilt:

1: keine oder unsichere Reaktion, wie negative Kontrollen

2: mäßige Reaktion

3: starke Reaktion, wie positive Kontrollen.

Als negative Kontrolle diente glasiertes Porzellan, als positive ein bekanntermaßen toxischer PVC-Kunststoff. Das Kriterium für die makroskopische Auswertung war die Größe der eitrigen Einschmelzung um das Implantat. Die mikroskopische Beurteilung umfaßte die Ausdehnung des Reaktionshofes, die der eitrigen Einschmelzung um das Implantat und die Häufigkeit des Auftretens von Entzündungsstellen [7].

Die Ergebnisse wurden in einer Kontingenz-Tafel zusammengefaßt, die statistische Signifikanz mit dem  $\chi^2$ -Test bei  $\alpha = 0,05$  geprüft.

### 3. Klinische Untersuchungen

Nach dem von Ryge und Snyder [17] empfohlenen Schema der Befunderhebung bei Nachuntersuchungen, welches sich bereits bei klinischen Kontrollen bewährt hat [15, 16], wurde ein datenverarbeitungsgerechter Erhebungsbogen erstellt. Entsprechend den Empfehlungen der FDI [8] wurden bei jedem Patienten jeweils 2 Füllungen in einem Quadranten gelegt: eine mit dem Untersuchungsmaterial GA-2, die andere mit einem bereits auf dem Markt befindlichen Legierungspulvergemisch zur Darstellung eines  $\gamma_2$ -freien Amalgams<sup>3</sup>).

Da dieser Teil der Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist, wird über endgültige Ergebnisse später berichtet.

## Ergebnisse und Diskussion

### 1. Physikalische Untersuchungen

Die Ergebnisse der physikalischen Prüfung (Tab. 1) zeigen, daß das Untersuchungsmaterial die Anforderungen der DIN-Vornorm 13904 [5] übertrifft. Beide Chargen lieferten übereinstimmende Resultate.

Tabelle 1. Ergebnisse der physikalischen Prüfung im Vergleich mit den Mindestanforderungen nach der DIN-Vornorm 13904.

Materialeigenschaften	Mindestanford. n. DIN-Vor- norm 13904	Test- Amalgam
Verarbeitungszeit (min)	15 bzw. 20	3 bis 5
Flow (%)	max. 3	ca. 0,8
Längenänderung während d. Erhärtens ( $\mu\text{m}/\text{cm}$ )	-10 bis +20	ca. +8
Druckfestigkeit n. 1 Std. (N/mm <sup>2</sup> )	mind. 60	ca. 130
Druckfestigkeit n. 24 Std. (N/mm <sup>2</sup> )	mind. 300	ca. 430

In Abb. 1 sind die Phasen eines konventionellen Amalgams dargestellt. Im Vergleichsmaterial ist durch Zufügen von Kugeln einer Silber-Kupfer-Legierung zu einem konventionellen Legierungspulver die  $\gamma_2$ -Phase eliminiert worden [3, 4, 9, 19, 20, 21]. Das aus einer solchen Mischung hergestellte Amalgam enthält die Gefügebestandteile  $\gamma_1$  ( $= \text{Ag}_3\text{Hg}_4$ ),  $\gamma$  ( $= \text{Ag}_3\text{Sn}$ ) und  $\epsilon$  ( $= \text{Cu}_3\text{Sn}$ ).

In der Matrix eingebettet sind weiterhin die nichtamalgamierten Silber-Kupfer-Kugeln, die ihrerseits aus  $\alpha$ -Phase (silberreicher Mischkristall) und  $\beta$ -Phase (kupferreicher Mischkristall) bestehen. Beim Amalgamierungsprozeß hat sich an der Oberfläche der Silber-Kupfer-Kugeln eine  $\eta'$ -Phase ( $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ ) gebildet (Abb. 2). Diese Oberflächenreaktion läßt sich so interpretieren, daß der Teil des Zinns, der sonst

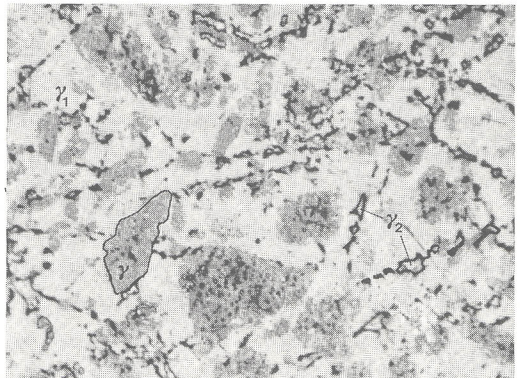


Abb. 1. Gefügebild eines konventionellen Amalgams (Vergr. 84:1),  $\gamma$  =  $\gamma$ -Phase,  $\gamma_1$  =  $\gamma_1$ -Phase (Matrix),  $\gamma_2$  =  $\gamma_2$ -Phase.

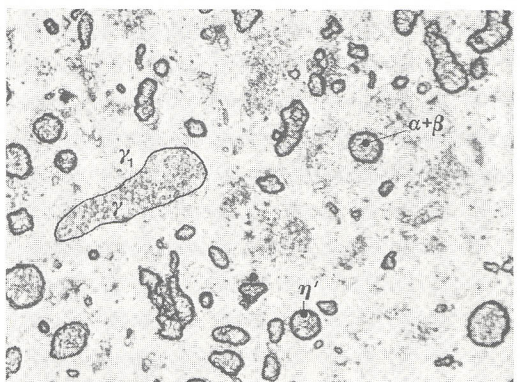


Abb. 2. Gefügebild eines 2-Komponenten-non- $\gamma_2$ -Amalgams (Vergr. 84:1),  $\gamma$  =  $\gamma$ -Phase,  $\alpha+\beta$  =  $\alpha+\beta$ -Phase,  $\gamma_1$  =  $\gamma_1$ -Phase (Matrix),  $\eta'$  =  $\eta'$ -Phase.

<sup>3</sup> Amalcap-non- $\gamma_2$ ; Vivadent, Schaan/Liechtenstein, Charge 090277412



zur Bildung der  $\gamma_2$ -Phase führt, durch das Kupfer der Silber-Kupfer-Kugeln „weggefangen“ wird.

Legierungsgemische der genannten Art haben den Nachteil, daß zwar die unerwünschte  $\gamma_2$ -Phase eliminiert ist, stattdessen aber zumindest eine neue kupferreiche Phase, z. B. die  $\beta$ -Phase auftritt. Diese kann mit anderen edleren Gefügebestandteilen des Amalgams ein galvanisches Lokalelement mit der möglichen Gefahr einer neuen Korrosionsquelle bilden.

Im vorliegenden Legierungspulvergemisch befindet sich das zum „Wegfangen“ des Zinns erforderliche Kupfer nur an der Oberfläche der einen Komponente. Nach Anmischen mit Quecksilber und anschließender Erhärtung enthält das Gefüge nur die Phasen  $\gamma_1$ ,  $\gamma$ ,  $\epsilon$ . Weiterhin in die Matrix eingebettet sind die unamalgamiert stehengebliebenen Teilchen der Komponente 2, die aus  $\gamma$ - und  $\epsilon$ -Phasen bestehen.

Das Kupfer an der Oberfläche der Komponente 2 hat zu der Verbindung  $\eta'$  ( $=\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ ) reagiert (Abb. 3). Das Gefüge des untersuchten Amalgams enthält demnach bei Elimination der  $\gamma_2$ -Phase mit Ausnahme der  $\eta'$ -Phase keine vom Gefüge konventioneller Amalgame abweichenden Bestandteile, die das elektrochemische Geschehen innerhalb des Amalgam-Gefüges negativ beeinflussen können.

2. Biologische Untersuchung

Wie aus den Tabellen 2 und 3 hervorgeht, zeigen beide Chargen des Untersuchungsmaterials in der Kaninchenmuskulatur nach makroskopischer und mikroskopischer Auswertung bei den kurzen Liegezeiten (3 min, 60 min) eine ausgeprägte Reaktion, die jedoch bei 24 h Liegezeit merklich nachläßt.

Nach 7tägiger Liegezeit zeigte sich bei makroskopischer Auswertung keinerlei Reaktion, nach mikroskopischer Untersuchung in ca. der Hälfte der Fälle keine, in der anderen Hälfte eine mäßige Reaktion. Die statistische Auswertung ist in Tabelle 4 und 5 zusammengefaßt.

Eine frühere Untersuchung mit der gleichen Testmethode [18] über ein konventionelles Legierungspulver sowie ein bereits auf dem Markt befindliches zur Darstellung eines  $\gamma_2$ -freien Amalgams zeigte ebenfalls bei kurzer Liegezeit eine starke Reaktion, die mit zunehmender

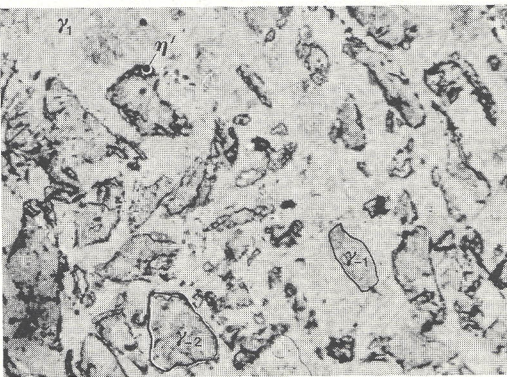


Abb. 3. Gefügebild des aus dem Testalloy dargestellten Amalgams (Vergr. 84:1),  $\gamma_1$ -1 =  $\gamma$ -Komponente 1,  $\gamma_2$  =  $\gamma$ -Komponente 2,  $\gamma_1$  =  $\gamma_1$ -Phase (Matrix),  $\eta'$  =  $\eta'$ -Phase.

Tabelle 2. Makroskopische Ergebnisse des Kaninchen-Implantations-Tests: Häufigkeiten der beobachteten Reaktionsintensitäten.

Material	Liegezeit	Anzahl der Proben	Makroskopische Reaktion		
			1	2	3
GA-1	3 min	10	0	2	8
GA-1	60 min	10	0	3	7
GA-1	1 Tag	10	10	0	0
GA-1	7 Tage	10	10	0	0
GA-2	3 min	10	0	2	8
GA-2	60 min	10	2	5	3
GA-2	1 Tag	10	8	2	0
GA-2	7 Tage	10	10	0	0
positive Kontrolle		10	0	0	10
negative Kontrolle		10	10	0	0

Tabelle 3. Mikroskopische Ergebnisse des Kaninchen-Implantations-Tests: Häufigkeiten der beobachteten Reaktionsintensitäten.

Material	Liegezeit	Anzahl der Schnitte	Mikroskopische Reaktion		
			1	2	3
GA-1	3 min	40	0	10	30
GA-1	60 min	40	0	3	37
GA-1	1 Tag	40	14	21	5
GA-1	7 Tage	40	20	20	0
GA-2	3 min	40	0	0	40
GA-2	60 min	40	0	10	30
GA-2	1 Tag	40	20	15	5
GA-2	7 Tage	40	25	15	0
positive Kontrolle		40	0	0	40
negative Kontrolle		40	40	0	0

er Zeit merklich nachließ. Jedoch reagierte das  $\gamma_2$ -freie Amalgam auch nach 7 Tagen geringfügig stärker als konventionelle Amalgame. Diese Ergebnisse werden durch Untersuchungen von Mjör et al. (12) an Affen-



Tabelle 4. Statistische Auswertung der makroskopischen Untersuchungsergebnisse. 0 = keine Signifikanz, + = Signifikanz bei  $\alpha = 0,05$ .

	Pos. Kontr.	3 min	60 min	1 Tag	7 Tage	Neg. Kontr.	
Pos. Kontrolle	.	0	0	+	+	+	} GA-1
3 min	0	.	- 0	+	+	+	
60 min	0	0	.	+	+	+	
1 Tag	+	0	0	.	0	0	
7 Tage	+	+	0	0	.	0	
Neg. Kontr.	+	+	+	0	0	.	
GA-2							

Tabelle 5. Statistische Auswertung der mikroskopischen Untersuchungsergebnisse. 0 = keine Signifikanz, + = Signifikanz bei  $\alpha = 0,05$ .

	Pos. Kontr.	3 min	60 min	1 Tag	7 Tage	Neg. Kontr.	
Pos. Kontr.	.	+	0	+	+	+	} GA-1
3 min	0	.	0	+	+	+	
60 min	+	+	.	+	+	+	
1 Tag	+	+	+	.	0	+	
7 Tage	+	+	+	0	.	+	
Neg. Kontr.	+	+	+	+	+	.	
GA-2							

zählen bestätigt. Dabei zeigte sich auch, daß Amalgam in flachen Kavitäten ohne, in tiefen mit Unterfüllung unschädlich für die Pulpa ist. Die auch bei konventionellen Amalgamen beobachtete initiale Toxizität [18] wird demnach unter den genannten Voraussetzungen von der Pulpa toleriert. Beide Chargen des in der vorliegenden Untersuchung zu testenden Materials verhielten sich in biologischer Sicht wie ein bereits auf dem Markt befindliches Legierungspulver-Gemisch [18]. Da nach *Mjör* et al. [13] für die Materialgruppe der Amalgame die Ergebnisse von Tests zur unspezifischen Toxizität [1], wie es der Kaninchen-Implantations-Test darstellt, im Rahmen einer relativen Toxizitätsbestimmung [14] u.E. auf die Pulpa übertragbar sind, kann die klinische Schlußfolgerung gezogen werden, daß das untersuchte Material ebenso gewebeverträglich ist wie das erwähnte bereits auf dem Markt befindliche Vergleichsmaterial.

### 3. Klinische Beobachtung

In der Verarbeitbarkeit der beiden zu vergleichenden Werkstoffe konnte kein Unterschied festgestellt werden. Die Anmischzeit von 10 s ergibt ein gut stopfbares Amalgam. Allerdings

zeigt Charge GA-2 eine geringere Abbindegeschwindigkeit als das Vergleichsmaterial. Wir sehen hierin keinen Nachteil, es ist vielmehr u.E. eine bessere Möglichkeit zur Nacharbeit der gelegten Füllung gegeben.

Eine endgültige Aussage über das klinische Verhalten des Untersuchungsmaterials kann jedoch erst nach einer längeren Tragedauer gemacht werden.

### Summary

Physical and biological characteristics as well as the clinical behavior of a new powdered alloy mixture (ISO 1559-1978) for the demonstration of a  $\gamma_2$ -free amalgam were studied. The physical values surpassed the requirements of the Preliminary German Industrial Standards No. 13904. Compared with other  $\gamma_2$ -free types of amalgam, the structure of the amalgam composed of the alloy under study contained no additional copper-containing phases which would negatively influence electrochemical events within the amalgam structure, except for the  $\eta'$ -phase.

Implantation tests with rabbits showed that the amalgam composed of the material under study reacted like material tested in earlier investigations which is already available.

### Schrifttum

1. *Autian, J.*: The new field of plastics toxicology. - CPR-Press, June 1973.



2. Back, H., und Pabst, K.: Das Kontrastieren mit der Leitz-Kontrastiereinrichtung in der Metallographie. – Leitz-Mitt. Wiss. und Techn., Bd. IV, 230 (1976).
3. Deutsche Offenlegungsschrift 2615346: Bezugsquelle: Deutsches Patentamt, München, Archivstelle.
4. Deutsche Offenlegungsschrift 2656411: Bezugsquelle: Deutsches Patentamt, München, Archivstelle.
5. DIN-Vornorm 13904: Beuth-Vertriebs GmbH, Berlin-Köln-Frankfurt 1976.
6. Eames, W. B., McNamara, J. F., and Palmertree, C. O.: High copper amalgam alloys – an update. – J. Ind. dent. Ass. 55, 27 (1976).
7. Fritz, H.: Über die vom Reaktorsystem abhängige Toxizität dentaler Autopolymerisate. Eine biologische Prüfung durch Implantation in die Kaninchenmuskulatur. – Med. Diss., Tübingen 1977.
8. Horowitz, H. S., Baume, L. J., B.-Dirks, O., Davis, G. N. A., and Slack, G. L.: Commission pour la classification des maladies bucco-dentaires – Conditions requises pour les essais cliniques contrôlés des agents et des techniques de prévention de la carie. – Int. dent. J. 24, 334 (1974).
9. Innes, D. B. K., and Youdelis, W. V.: Dispersion strengthened amalgams. – J. Canad. dent. Ass. 29, 587 (1963).
10. ISO-Norm 1559-1978: DIN-Fachnormenausschuß Dental. Pforzheim, Westliche 56.
11. Lawrence, W. H., Mitchel, F. L., Guess, W. L., and Autian, J.: Toxicity of plastics used in medical practice: I. Investigation of tissue response in animals by certain unit packaged polyvinylchloride administration devices. – J. Pharm. Sci. 52, 958 (1963).
12. Mjör, I. A., Eriksen, H. M., Haugen, E., and Skogedal, O.: Biologic assessment of copper-containing amalgams. – Int. dent. J. 27, 333 (1977).
13. Mjör, I. A.: Biological assessment of restorative dental materials: interrelationship of biologic and technologic properties. – Operat. Dent. 3, 9 (1978).
14. Neupert, G., und Welker, D.: Bestimmung der Gewebeverträglichkeit stomatologischer Werkstoffe an Zellkulturen. – Dtsch. Zahn-, Mund- und Kieferheilk. 63, 134 (1975).
15. Rau, G.: Die adhäsive Restauration mit dem NUVA-System. – Med. Diss., Tübingen 1975.
16. Rau, G.: Klinische Erfahrungen mit der adhäsiven Restauration nach dem NUVA-System. – Zahnärztl. Welt 86, 296 (1977).
17. Ryge, G., und Snyder, M.: Begutachtung der klinischen Qualität von Zahnfüllungen. – Quintess. zahnärztl. Lit. 25, (H 5), 45 (1974).
18. Schmalz, G., and Schmalz, Ch.: The acute unspecific toxicity of amalgams and composite filling materials. – J. dent. Res., i. Druck.
19. US-Patent 3997228, Bezugsquelle: Deutsches Patentamt, München, Archivstelle.
20. US-Patent 3997329, Bezugsquelle: Deutsches Patentamt, München, Archivstelle.
21. US-Patent 3997330, Bezugsquelle: Deutsches Patentamt, München, Archivstelle.
22. The United States Pharmacopeia XVIII – Mack Publishing Company, Easton, Pa., 1970, p. 926.

*Anschrift der Verfasser: OA Dr. G. Schmalz, Osianderstr. 2-8, 7400 Tübingen, Ing. grad. K. Eurich, Schwenninger Str. 13, 7530 Pforzheim*